第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

利用EIS研究环氧防锈涂层实验室模拟实验和实海浸泡实验相关性

张寒露[1,2] 左 禹[1] 曹京宜[2] 顿玉超[1]

1. 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029;
2. 海军涂料分析检测测中心 北京 102442

摘要：用电化学阻抗法 (EIS) 研究了环氧防锈涂层在实海浸泡实验及在3.5%NaCl溶液中浸泡实验和盐雾实验两种实验室模拟实验中的腐蚀失效行为，探讨了实海浸泡实验与2种实验室模拟实验的低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$之间的对应关系。结果表明：3种腐蚀环境对所研究的涂层体系的破坏作用由小到大依次为：3.5%NaCl溶液<实海浸泡<盐雾；相对实海浸泡实验，盐雾实验对环氧涂层腐蚀失效的加速因子约为2.3。

关键词：电化学阻抗法 环氧涂层 阻抗值 相关性

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)04-0332-05

Correlation of Corrosion Severity on Epoxy Coating Induced by Laboratory Simulation Test and Real Seawater Immersion Test

ZHANG Hanlu[1,2], ZUO Yu[1], CAO Jingyi[2], DUN Yuchao[1]

1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Navy Coatings Analysis and Detection Center, Beijing 102442, China

Abstract: Corrosion behavior of epoxy coating induced by immersion in real seawater as well as immersion in 3.5%NaCl solution and salt spray in laboratory was characterized by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Then the relationship between the electrochemical impedance ($|Z|_{0.01\ Hz}$) of the coating tested in the two laboratory environments and that in seawater immersion test were analyzed. It follows that the degree of corrosion severity of the above three test environments could be ranked as: 3.5%NaCl solution<seawater immersion<salt spray. The salt spray test exhibited c.a. 2.3 fold stronger corrosivity for the epoxy coating, or say c.a. 2.3 acceleration effect on the corrosion of epoxy coating in comparison with the real seawater corrosion.

Key words: EIS, epoxy coating, impedance, correlation

1 前言

海洋环境暴露实验可以真实地反映出材料在海洋环境地区的耐蚀性，获得的数据和规律接近实际使用情况，对于正确选材、选择合适的防腐措施，延长材料的使用寿命，减少经济损失十分重要[1]。但耐蚀材料的海洋环境暴露实验往往实验周期长、实验区域性强 、成本高、不利于实验结果的推广和应用。相关性是随着室内模拟腐蚀实验的发展提出的，主要是指自然环境暴露实验与相应的室内模拟加速实验之间的关系，使实验室加速腐蚀实验能够更好地与户外环境实验结果一致[2-4]。然而评价材

定稿日期：2015-08-19
作者简介：张寒露，女，1980年生，硕士生，工程师
通讯作者：左禹，E-mail：zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为金属局部腐蚀行为及其表面改性技术
DOI：10.11903/1002.6495.2015.235

料失效的参数很多，如锈蚀、起泡、脱落、开裂等，很多参数难以量化，给海洋环境暴露实验与室内加速实验之间相关性的研究带来困难。

电化学阻抗法 (EIS) 能够提供涂层保护性能和内部结构变化的许多信息，如涂层电阻、涂层电容、界面双层电容、电荷转移电阻等与涂层性能及涂层失效过程有关的电化学参数，已成为研究涂层性能与失效行为的主要方法[5-8]。根据文献[9-13]报道，低频阻抗模值 (10^{-2}~10^{-1} Hz) 常用来评价涂层的性能，涂层在 10^{-2} Hz下的阻抗模值 ($|Z|_{0.01\ Hz}$) 超过 10^8 Ω·cm²时涂层具有优异的防护性能，当$|Z|_{0.01Hz}$低于 10^6 Ω·cm²时，涂层对腐蚀介质的阻挡作用已经很小，基本上丧失了对基体的防护作用。

本文以环氧防锈漆为研究对象，讨论了其在实海浸泡环境和3.5%NaCl溶液浸泡实验和盐雾实验两种实验室模拟实验环境中的腐蚀失效行为，着重考察实海浸泡实验和两种实验室模拟实验低频区 10^{-2} Hz阻抗值$|Z|$的对应关系，探讨实验室模拟实验对实海浸泡实验的模拟性和加速性。

2 实验方法

实验所用涂料为青岛海洋化工研究院的HJ120环氧防锈漆。实验基材为907A钢，试板分大板和小板两种，尺寸分别为：250 mm×150 mm×2 mm 和 150 mm×70 mm×2 mm，其中实海浸泡实验采用大板，实验室模拟实验采用小板，试板喷砂至Sa2.5级后依次用丙酮、酒精除油，吹干备用。试板采用手工刷涂，刷涂后的样板放置在防尘干燥室里室温固化15 d，涂层厚度为 (150±5) μm。

实海浸泡实验在青岛小麦岛进行。实验室模拟实验包括3.5%NaCl浸泡实验和盐雾实验。3.5% NaCl浸泡实验执行标准为GB10834-2008，具体浸泡溶液为3.5% NaCl溶液，溶液温度为 (27±6) ℃；盐雾实验执行标准为GB1771-2007，具体实验条件为保持温度在 (35±2) ℃，喷雾溶液为NaCl溶液，收集到的NaCl浓度为 (50±10) g/L，pH值保持在6.5~7.2。

定期抽取不同腐蚀实验条件下的2块试样，每块试样用PVC管封2块暴露13cm²的待测涂层进行电化学阻抗测试 (EIS)，以获得涂层在不同实验条件下的失效行为。EIS测试使用PARSTAT2273电化学工作站，测试频率范围 10^5~10^{-2} Hz，测试信号为10 mV正弦波，在开路电位条件下采用三电极体系进行测试，以饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极，试样为工作电极，电解质溶液为3.5%NaCl，阻抗数据使用Zsimpwin进行拟合分析。

3 结果与讨论

3.1 实海浸泡条件下环氧防锈涂层电化学阻抗测试结果

图1是环氧防锈涂层在实海浸泡条件下的阻抗图。在前120 d的浸泡时间里，Nyqusit图呈不完整的半圆弧，表现为高阻抗的容抗弧，低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$保持在 10^{11} Ω·cm²以上。随着浸泡时间的延长，溶液向涂层内部渗透，浸泡300 d后，涂层$|Z|_{0.01\ Hz}$下降至 10^9 Ω·cm²，浸泡时间达到330 d时，Nyquist图表现为高频段为半圆弧而低频段呈现与实轴相交

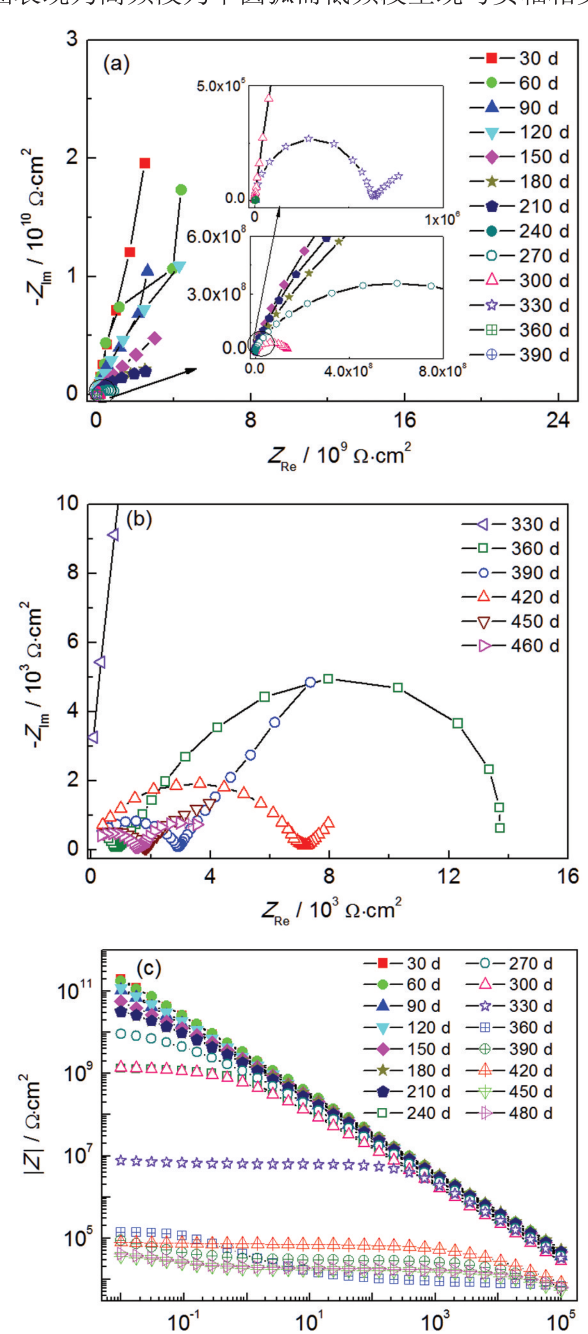


图1 环氧防锈涂层实海浸泡试样的阻抗图

Fig.1 Nyquist (a, b) and Bode (c) spectra of epoxy coated sample immersed in real seawater

约45° Warburg阻抗扩散尾，低频阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$下降至$10^7\ \Omega\cdot cm^2$，涂层快速劣化。

在浸泡300 d内可以用图2 a等效电路进行EIS拟合解析。结果显示，在此阶段内涂层相对完好，具有良好的屏蔽作用。浸泡330 d后，Nyquist图中出现Warburg阻抗，低频扩散尾的出现表明，随着涂层从金属表面的剥离，基底金属腐蚀速率加快，腐蚀产物在电极表面形成扩散层，使得腐蚀反应为传质过程，其等效电路如图2c所示，EIS拟合结果如图3a所示。浸泡时间继续延长，涂层阻抗继续减小，浸泡480 d后Nyquist图由两个容抗弧组成，基体在涂层下发生均匀腐蚀，涂层表面大面积鼓泡，涂层表面状态如图3b所示，腐蚀过程受腐蚀介质扩散速率控制，涂层丧失了对基体的保护作用。

3.2 3.5%NaCl浸泡实验条件下环氧防锈涂层试样的电化学阻抗测试结果

图4是环氧防锈涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡条件下的阻抗图。可以看出，浸泡335 d后环氧防锈涂层的Nyquist图表现为高阻抗的容抗弧，对应的

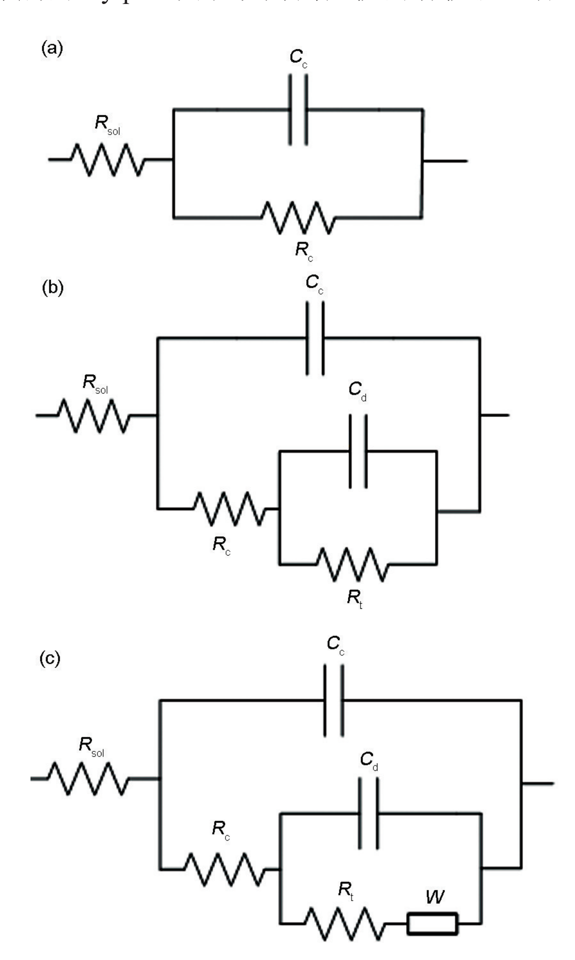
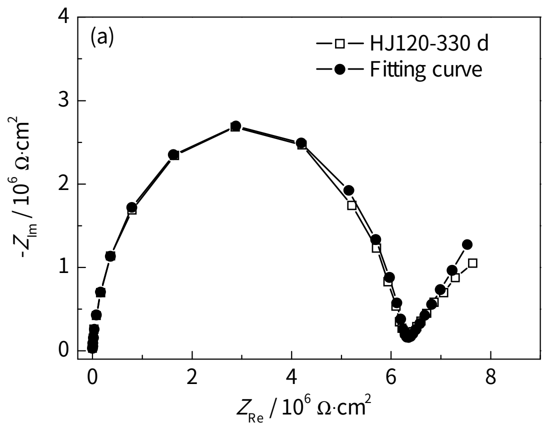


图2 涂层在不同实验阶段的EIS拟合等效电路

Fig.2 Equivalent circuit models for EIS spectra of the coated samples in different stages: (a) initial stage, (b) middle and later stage, (c) later stage



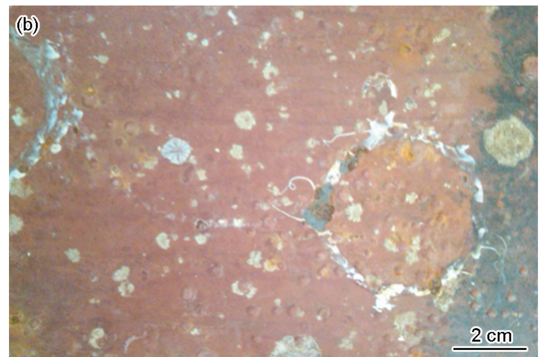


图3 环氧防锈涂层浸泡330 d试样的EIS拟合结果及浸泡480 d试样照片

Fig.3 Fitted EIS spectra of epoxy coated sample after 330 d (a) and photo of 480 d (b) in real seawater

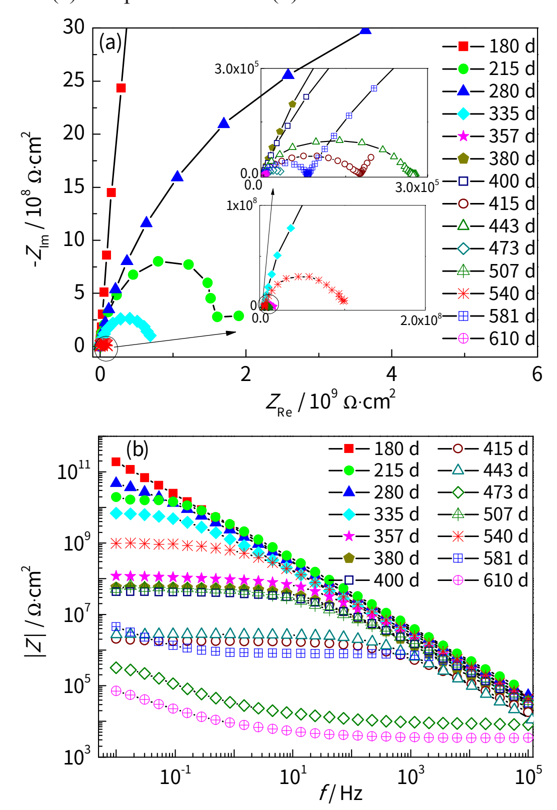
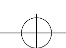


图4 环氧防锈涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡条件下的阻抗图

Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) spectra of epoxy coated sample immersed in 3.5%NaCl solution



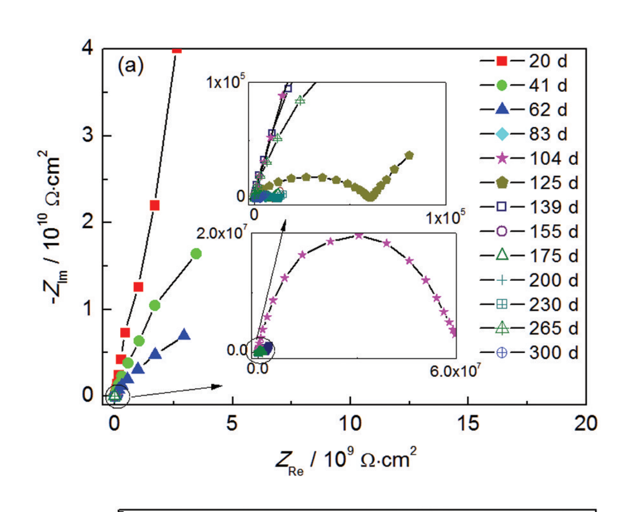
Bode图中低频阻抗值$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$接近10^{10} Ω·cm²，图2a为这一段时间内该阻抗谱的等效电路。在浸泡357~400 d时间内，Bode图在低频段呈现较大的平台，低频阻抗值在10^{8} Ω·cm²，说明涂层仍具有良好的防护性能，等效电路如图2b。浸泡415 d后Nyquist图表现为高频段出现一半圆弧而低频段与实轴相交呈现约45° Warburg阻抗扩散尾，对应的Bode图低频阻抗快速下降，涂层快速劣化。低频扩散尾的出现表明扩散成为电化学控制步骤，等效电路如图2c所示。

图5是环氧防锈涂层在实海浸泡和3.5%NaCl浸泡条件下低频区阻抗模值随时间变化的对比曲线。对比分析可以看出，两条曲线形状相似，趋势相同，随着浸泡时间的延长，$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$都逐渐降低。3.5%NaCl浸泡实验很好地模拟了实海浸泡实验，但对环氧防锈涂层的防腐性能劣化并未起到加速作用。以环氧防腐涂层在两种实验条件下$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$达到10^{6} Ω·cm²，涂层失去防护性能为基准，测算实海浸泡实验和3.5%NaCl溶液浸泡实验的加速因子，即是两横坐标相比，约为0.75。

3.3 盐雾实验条件下防锈涂层交流阻抗测试结果

图6是环氧防锈涂层在盐雾条件下的阻抗图。在盐雾实验62 d之前，涂层Nyquist呈不完整半圆容抗弧，Bode图中低频阻抗值在10^{10} Ω·cm²以上，此阶段拟合电路如图2a。当盐雾时间从62 d到125 d，涂层低频阻抗值迅速降低到10^{7} Ω·cm²以下，说明基体表面开始发生电化学反应。而当盐雾进行到139 d，Nyquist图中出现Warbug阻抗，此时腐蚀介质的扩散过程成为电极过程的控制步骤，涂层基本丧失了对基体的防护性能，可以用图2c进行拟合。与浸泡实验相比，盐雾实验温度高，含盐量高，腐蚀性介质在涂层内的渗透速度较快，涂层劣化相对较快，涂层劣化严重。

图7是环氧防锈涂层在实海浸泡和盐雾条件下低频区阻抗模值随时间变化的对比曲线。对比分析可以看出，两条曲线形状相似，趋势相同，随着实验时间的延长，$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$逐渐降低。相对于实海浸泡实



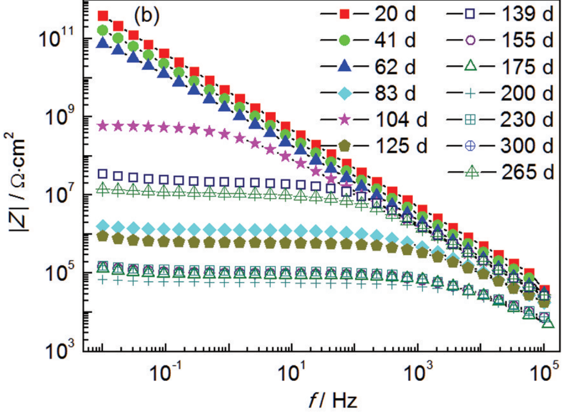


图6 环氧防锈涂层在盐雾条件下的阻抗谱

Fig.6 Nyquist (a) and Bode (b) spectra of epoxy coated sample under salt spray condition

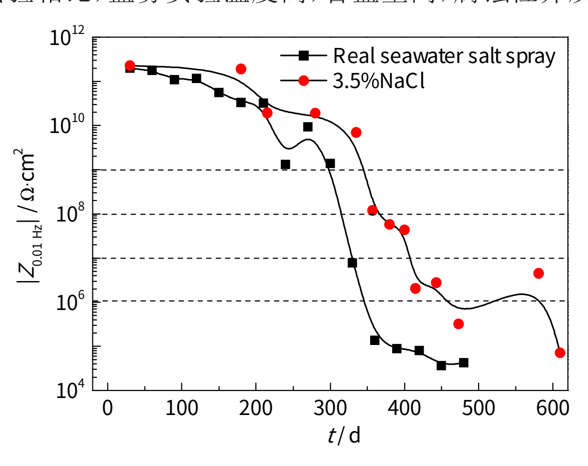


图5 环氧防锈涂层在实海浸泡和3.5%NaCl溶液中浸泡条件下$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$变化谱图

Fig.5 $|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$ variations of epoxy coated samples immersed in real seawater and 3.5%NaCl solution

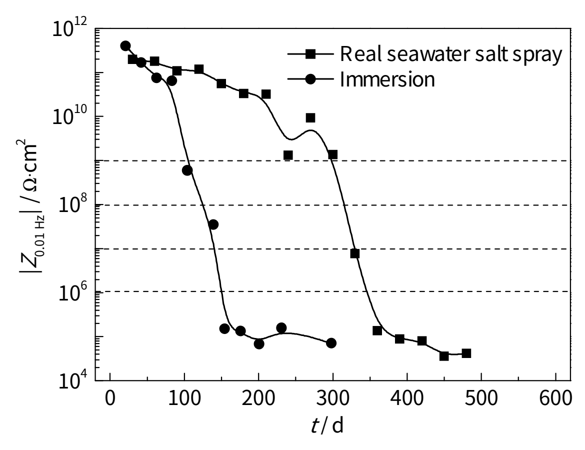
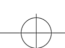


图7 环氧防锈涂层在实海浸泡和盐雾实验条件下$|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$变化谱图

Fig.7 $|Z|_{0.01\ \mathrm{Hz}}$ variations of epoxy coated samples under real seawater immersion and salt spray conditions



验，盐雾实验对防锈涂层的防腐性能劣化有极大的加速作用。以防腐涂层在两种实验条件下$|Z|_{0.01\ Hz}$达到$10^6\ \Omega\cdot cm^2$，涂层失去防护性能为基准，测算实海浸泡实验和盐雾实验的加速因子，即是两横坐标相比，约为2.3。

4 结论

(1) 实海浸泡实验与3.5%NaCl溶液浸泡实验和盐雾实验的$|Z|_{0.01\ Hz}$随实验时间的变化形状相似，趋势相同，具有良好的相关性。

(2) 从环氧防锈涂层在3种实验环境中的失效过程来看：盐雾实验对环氧防锈涂层失效有着较大的加速效应，加速因子约为2.3。

(3) 3种环境对环氧防锈涂层的破坏作用由小到大依次为：3.5%NaCl＜实海浸泡＜盐雾。

参考文献

[1] 牟献良, 田月娥. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性 [J]. 环境技术, 2001, 19(4): 14

[2] 王绍明. 模拟大气环境加速腐蚀试验的研究 [J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 65

[3] 郝美丽, 曹学军, 封先河等. 铝合金室内加速腐蚀与大气暴露腐蚀的相关性 [J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(5): 28

[4] 王晶晶, 董士刚, 叶美琪等. 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(1): 36

[5] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer- coated metals [J]. Prog. Org. Coat., 1995, 26: 1

[6] Deflorian F, Fedrizzi L, Rossi S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends [J]. Electrochim. Acta, 1999, 44: 4243

[7] Marchebois H, Keddamb M, Savalla C. Zinc-rich powder coatings characterization in artificial sea water EIS analysis of the galvanic action [J]. Electrochim. Acta, 2004, 13: 1719

[8] 王淑清, 卢向雨, 左禹等. 环氧带锈涂层在干湿交替环境中失效过程的电化学阻抗谱 [J]. 化工学报, 2012, 63(11): 3625

[9] Zuo Y, Pang R, Li W, et al. The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 3322

[10] 庞然, 左禹, 唐聿明等. 环氧/聚氨酯涂层在4种环境中失效行为的EIS [J]. 化工学报, 2010, 61(10): 2656

[11] John M M, Pham H Q. Electrochemical impedance spectroscopy: a tool for organic coatings optimizations [J]. Prog. Org. Coat., 1996, 27: 201

[12] Zhang X, Wang J, Wang Y H, et al. Analysis of deterioration process of organic protective coating using EIS assisted by SOM network [J]. Electrochem. Commun., 2007, 9(6): 1394

[13] Mahdavian M, Attar M M. Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: phase angle at high frequencies [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 4152

